



Patent
Attorney's Docket No. 019519-344

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of)
Satoshi HOSHI et al.) Group Art Unit: 1752
Application No.: 10/028,356) Examiner: Barbara Lee Gilliam
Filed: December 28, 2001) Confirmation No.: 3377
For: PROCESS FOR PRODUCING)
POLYMER FINE PARTICLES AND)
LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE)
PRECURSOR USING THE SAME)

SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign applications in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

1. Japan - Patent Application No. 2000-401985
Filed: December 28, 2000; and
2. Japan - Patent Application No. 2001-031189
Filed: February 7, 2001

In support of this claim, enclosed are certified copies of said prior foreign applications. Said prior foreign applications were referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copies is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: December 1, 2003

By: Robert G. Mukai
Robert G. Mukai
Registration No. 28,531

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日
Date of Application: 2000年12月28日

出願番号
Application Number: 特願2000-401985

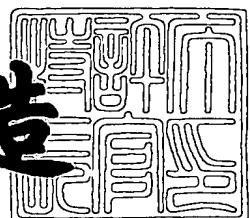
[ST.10/C]: [JP2000-401985]

出願人
Applicant(s): 富士写真フィルム株式会社

2002年 1月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3001492

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-36673

【提出日】 平成12年12月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 33/149

C01B 33/146

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 星 聰

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 川村 浩一

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 山崎 純明

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

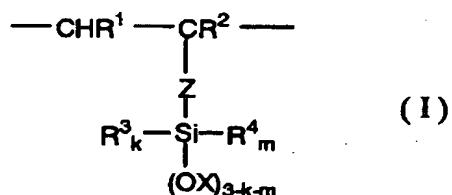
【発明の名称】 ポリマー微粒子の製造方法およびそれを用いた平版印刷用原板

【特許請求の範囲】

【請求項1】 疎水性ポリマーを水と非混和性の溶剤に溶解した溶液を、周期表の2族～15族の元素から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物又は水酸化物の微粒子を含む水相に、界面活性剤を用いて分散させた後、該油滴から溶剤を除去し、水に分散したポリマー微粒子を生成することを特徴とするポリマー微粒子の製造方法。

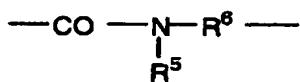
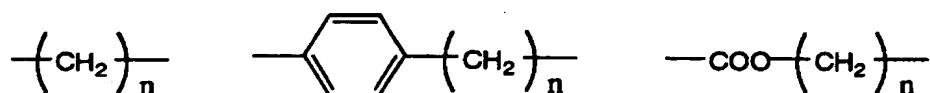
【請求項2】 疎水性ポリマーが下記一般式(I)の構造単位を有することを特徴とする請求項1記載のポリマー微粒子の製造方法。

【化1】



(ここで、R¹、R²、R³およびR⁴は、それぞれ水素原子又は炭素数8以下の炭化水素基を表し、R⁴は炭素数1～40のアルコキシ基又はアシロキシ基を表し、kは0～2の整数であり、mは0～3の整数であって、かつk+mは3以下であることを表し、Xは1価の金属又は水素原子を表し、Zは下記から選ばれた基を表す。)

【化2】



(ここで、R⁵は水素原子又は炭素数8以下の炭化水素基を表し、R⁶は炭素数5

以下のアルキレン基又は複数の連鎖炭素原子団が互いに炭素原子もしくは窒素原子で結合した2価の有機残基を表し、nは0～4の整数を表す。)

【請求項3】 周期表の2族～15族の元素から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物又は水酸化物の微粒子を含む水相に、さらに水溶性樹脂を含ませることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のポリマー微粒子の製造方法。

【請求項4】 水溶性樹脂が、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアセトアミド、ポリオキサゾリン、ポリジメチルアクリルアミド、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸、ポリビニルメチルエーテル及びポリエチレンイミンから選ばれる少なくとも1種の樹脂であることを特徴とする請求項3に記載のポリマー微粒子の製造方法。

【請求項5】 支持体上に、請求項1から請求項4のいずれかに記載の製造方法で製造されたポリマー微粒子を含有し、熱により疎水性となる親水性の画像記録層を有することを特徴とする平版印刷用原板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、親水性マトリックス中に分散したポリマー微粒子を熱で溶融合体させる画像形成方式の平版印刷用原板に適したポリマー微粒子の製造方法、および該製造方法で製造したポリマー微粒子を含有する平版印刷用原板に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年進展が目覚ましいコンピュータ・ツウ・プレートシステム用刷版については、多数の研究がなされている。その中で、一層の工程合理化と廃液処理問題の解決を目指すものとして、露光後、現像処理することなしにそのまま印刷機に装着して印刷できる平版印刷用原板が研究され、種々の方法が提案されている。

【0003】

有望な方法の一つは、疎水性ポリマー微粒子を架橋した親水性樹脂などのマトリックス中に分散した親水層（画像記録層）を有する感熱性平版印刷用原板を用いる方法である。親水層に熱を加えると、疎水性ポリマー微粒子が溶融合体し、

親水層表面が疎水性画像部に変換される。このようにして得られた疎水性画像部と親水性樹脂マトリックスの親水性非画像部で構成された表面は、液体現像などの処理を要しない完全無処理で、湿し水を用いる平版印刷の印刷版として使用できることが知られている。

【0004】

また、疎水性ポリマー微粒子を架橋されていない親水性マトリックス中に分散した画像記録層を親水性表面を有する支持体上に設け、赤外線露光後の版に印刷機のシリンダーを回転しながら湿し水とインキを供給することによって、未露光部分をあたかも現像処理したように印刷機上で除去してしまう方法（機上現像法）も知られている。すなわち、印刷用原版を露光後、そのまま印刷機に装着し、通常の印刷過程の中で処理が完了する製版方式であり、印刷版の表面構成が熱により生成した疎水性画像部と支持体の親水性表面とからなる方式である。

【0005】

更に、このような完全無処理もしくは機上現像に適した平版印刷用原板は、明室に置かれた印刷機にそのまま装着して印刷されるので、室内光に当たっても問題ない性質（明室取り扱い性）を有することが必要とされる。この明室取り扱い性に対しては、印刷用原版に対する露光を赤外線で行い、赤外線を吸収して発生する熱で画像を形成するヒートモード記録を利用することで達成できることが知られている。

【0006】

例えば、特開平7-1849号公報、同7-1850号公報、同10-6468号公報および同11-70756号公報には、架橋した親水性バインダーポリマー中に親油性（疎水性）微粒子として親油性成分を内包するマイクロカプセルを分散した親水層を有する感熱性平版印刷原板が開示されており、熱の印加後、無処理で印刷できることが記載されている。

【0007】

また、例えば、日本特許2938397号公報、特開平9-127683号公報およびWO99-10186号には、親水性バインダーポリマー中に熱可塑性疎水性重合体の微粒子を分散させた感光層（画像記録層）を親水性支持体上に設

けた平版印刷用原板が開示されている。この公報には、該平版印刷用原板において、赤外線レーザー露光して熱可塑性疎水性重合体の微粒子を熱により合体させて画像形成した後、印刷機シリンダー上に版を取付け、湿し水および／またはインキにより機上現像できることが記載されている。

【0008】

これらの感熱性平版印刷用原板に用いられるポリマー微粒子の製造法としては、米国特許3,476,937号に記載の方法、（1）乳化重合法、（2）疎水性ポリマーを水に非混和性の溶剤に溶かした溶液を親水性ポリマー水溶液中に界面活性剤を用いて分散する方法、もしくは（3）機械的に粉碎したポリマーを界面活性剤で分散する方法などがある。中でも、（2）の疎水性ポリマー溶液を界面活性剤などで分散する方法が汎用性のある簡便な方法であることが知られている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

従来の疎水性ポリマー溶液を分散剤を用いて水中に分散する方法は、分散剤の疎水性部分が疎水性ポリマー側に配向し、親水性部分が水媒体中に配向することによって分散が行なわれるが、分散剤の疎水性部分を全て疎水性ポリマー側に配向させることは不可能であり、一部は水媒体中に配向してしまう。そのため、ポリマー微粒子表面を高親水性にすることはできず、このようなポリマー微粒子を用いた平版印刷用原板は、印刷において親水性が不足し、汚れやすい問題があった。

【0010】

従って本発明の目的は、この問題を解決することである。すなわち、高親水性表面をもつ疎水性ポリマー微粒子を製造する方法を提供することである。

さらに、この方法で製造したポリマー微粒子を用いて、露光後、処理を行うことなく直接印刷機に装着して印刷することが可能で、しかも汚れ難さの改良された平版印刷用原板を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、銳意検討の結果、高親水性の表面を有するポリマー微粒子を製造できる方法を見出し、上記目的を達成できた。

すなわち、本発明は、下記の通りである。

【0012】

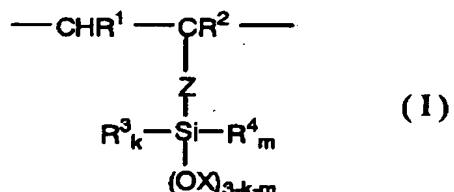
1. 疎水性ポリマーを水と非混和性の溶剤に溶解した溶液を、周期表の2族～15族の元素から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物又は水酸化物の微粒子を含む水相に、界面活性剤を用いて分散させた後、該油滴から溶剤を除去し、水に分散したポリマー微粒子を生成することを特徴とするポリマー微粒子の製造方法。

【0013】

2. 疎水性ポリマーが下記一般式(I)の構造単位を有することを特徴とする前記1記載のポリマー微粒子の製造方法。

【0014】

【化3】

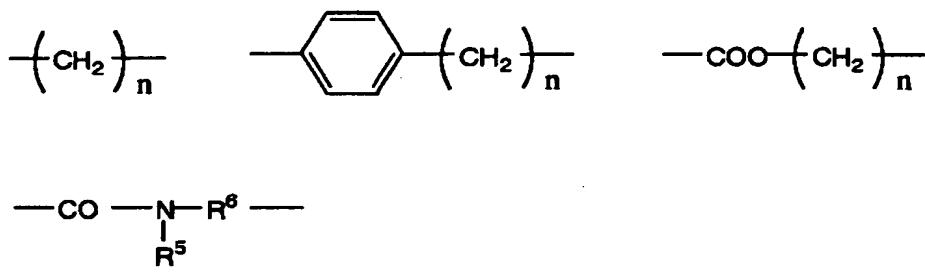


【0015】

(ここで、R¹、R²、R³およびR⁴は、それぞれ水素原子又は炭素数8以下の炭化水素基を表し、R⁴は炭素数1～40のアルコキシ基又はアシロキシ基を表し、kは0～2の整数であり、mは0～3の整数であって、かつk+mは3以下であることを表し、Xは1価の金属又は水素原子を表し、Zは下記から選ばれた基を表す。)

【0016】

【化4】



【0017】

(ここで、 R^5 は水素原子又は炭素数8以下の炭化水素基を表し、 R^6 は炭素数5以下のアルキレン基又は複数の連鎖炭素原子団が互いに炭素原子もしくは窒素原子で結合した2価の有機残基を表し、nは0~4の整数を表す。)

【0018】

3. 周期表の2族~15族の元素から選ばれた少なくとも一つの元素の酸化物又は水酸化物の微粒子を含む水相に、さらに水溶性樹脂を含ませることを特徴とする前記1又は前記2に記載のポリマー微粒子の製造方法。

【0019】

4. 水溶性樹脂が、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアセトアミド、ポリオキサゾリン、ポリジメチルアクリルアミド、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸、ポリビニルメチルエーテル及びポリエチレンイミンから選ばれる少なくとも1種の樹脂であることを特徴とする前記3記載のポリマー微粒子の製造方法。

【0020】

5. 支持体上に、前記1から前記4のいずれかに記載の製造方法で製造されたポリマー微粒子を含有し、熱により疎水性となる親水性の画像記録層を有することを特徴とする平版印刷用原板。

【0021】

すなわち、本発明者は、周期表の2族~15族の元素から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物または水酸化物の微粒子に着目し、その高親水性と表面電荷を利用することで、疎水性ポリマー微粒子の表面高親水性と分散安定性を可能に

している。機構は必ずしも明確ではないが、酸化物または水酸化物微粒子が疎水性ポリマー微粒子の表面に吸着し、水中油滴を安定に形成する役割の界面活性剤と複合的に作用することによって、このような疎水性ポリマー微粒子の表面高親水性と分散安定性が発現していると推定される。

また本発明者は、酸化物または水酸化物微粒子と化学結合可能な、例えばシランカプリング残基を疎水性ポリマーに含有させることによって、酸化物微粒子を疎水性ポリマー表面に一層効果的に吸着させることができると見出した。

【0022】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

〔ポリマー微粒子の製造方法〕

本発明のポリマー微粒子製造方法に用いられる疎水性ポリマーは、水と混和しない溶剤に溶解する疎水性ポリマーである。好ましくは、熱可塑性ポリマー、熱硬化性ポリマー、および熱反応性官能基を有するポリマーから選ばれた少なくとも1つのポリマーである。

【0023】

本発明に好適な熱可塑性ポリマーとしては、例えば、エチレン、スチレン、塩化ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルカルバゾールなどのモノマーのホモポリマーまたはコポリマーあるいはそれらの混合物を挙げることができる。中でも好適なものとして、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルを挙げることができる。

【0024】

本発明に好適な熱硬化性樹脂としては、フェノール骨格を有する樹脂、尿素系樹脂（例えば、尿素又はメトキシメチル化尿素など尿素誘導体をホルムアルデヒドなどのアルデヒド類により樹脂化したもの）、メラミン系樹脂（例えば、メラミン又はその誘導体をホルムアルデヒドなどのアルデヒド類により樹脂化したもの）、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹

脂等を挙げることができる。

【0025】

好適なフェノール骨格を有する樹脂としては、例えば、フェノール、クレゾールなどをホルムアルデヒドなどのアルデヒド類により樹脂化したフェノール樹脂、ヒドロキシスチレン樹脂、N-(p-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミドなどのフェノール骨格を有するメタクリルアミド又はアクリルアミド樹脂、及びN-(p-ヒドロキシフェニル)メタクリレートなどのフェノール骨格を有するメタクリレート又はアクリレート樹脂を挙げることができる。

中でも、特に好ましいのは、フェノール骨格を有する樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂及びエポキシ樹脂である。

【0026】

本発明に用いる熱反応性官能基を有するポリマーの熱反応性官能基としては、重合反応を行うエチレン性不飽和基（例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基など）、付加反応を行うイソシアナート基もしくはそのブロック体及びその反応相手である活性水素原子を有する官能基（例えば、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基など）、同じく付加反応を行うエポキシ基及びその反応相手であるアミノ基、カルボキシル基もしくはヒドロキシル基、縮合反応を行うカルボキシル基とヒドロキシル基もしくはアミノ基、開環付加反応を行う酸無水物とアミノ基もしくはヒドロキシル基、熱により近傍を疎水化する有機珪素基などを挙げることができる。

【0027】

好ましい熱反応性官能基は、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、イソシアネート基、酸無水物およびそれらを保護した基を有するものを挙げができる。これらの官能基のポリマーへの導入は、重合時に行ってもよいし、高分子反応を利用して行ってもよい。

【0028】

重合時に導入する場合に有用なこれらの官能基を有するモノマーの具体例として、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、ビニルメタクリレート、ビニ

ルアクリレート、グリジルメタクリレート、グリジルアクリレート、2-イソシアネートエチルメタクリレートあるいはそのアルコールなどによるブロックイソシアナー、2-イソシアネートエチルアクリレートあるいはそのアルコールなどによるブロックイソシアナー、2-アミノエチルメタクリレート、2-アミノエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、2官能アクリレート、2官能メタクリレートなどを挙げることができるが、これらに限定されない。

【0029】

熱反応性官能基の導入に用いる高分子反応としては、例えば、WO 96-34316号公報に記載されている側鎖にカルボキシル基を有するポリマーに、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-アミノエチルメタクリレート、グリジルメタクリレート、アリルグリジルエーテル、2-イソシアネートエチルメタクリレートなどを反応させる高分子反応を挙げることができる。

【0030】

特に好ましい熱反応性基としては、熱により重縮合可能な有機珪素基を挙げることができる。有機珪素基を含有する物質の中でも、上記一般式(I)で示される有機珪素基を含有する構造単位を構成要素として含む樹脂が本発明の効果を顕著に発揮する疎水性ポリマーとして好ましい。

【0031】

上記の有機珪素基を含有するポリマーは、画像記録層を形成する樹脂、例えばソルゲル変換系の結着樹脂との組み合わせにおいては、結着樹脂マトリックスと直接化学結合できるため、機械強度に優れた、耐摩耗性の良好な皮膜を形成できる。この画像記録層のレーザー光照射を受けて疎水性に変換した被照射領域においても、同様に結着樹脂と化学結合したまま均一層を形成できるので、耐摩耗性に優れた画像領域が形成される。そのため、より少ない露光エネルギーで画像領域を形成することができて、着肉性と耐刷性に優れた画像領域を得ることができる。

このような点で、上記の有機珪素基を含有するポリマーは本発明に特に好適で

ある。

【0032】

本発明の有機珪素基を含有するポリマーは、上記一般式(I)の構造単位に変換しうる不飽和二重結合性单量体を単独で重合させることにより、または、該单量体とスチレン、アクリル系、ビニル系、オレフィン系などの单量体とを共重合させることにより得られる。また、本発明の有機珪素基含有ポリマーは、有機珪素基を含有する構造単位がポリマー分子中にランダムに導入されているものほかに、重合体の分子末端に導入されているものでもよい。

【0033】

前記一般式(I)の有機珪素基を含有する構造単位に変換しうる不飽和二重結合性单量体の具体例としては、スチリルエチルトリメトキシシラン、4-トリメトキシシリルスチレン、3-(N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス-(β -メトキシエトキシ)シラン、アリルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、アリルトリアセトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルジメチルアセトキシラン、ビニルイソブチルジメトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルトリヘキシロキシシラン、ビニルメトキシジヘキシロキシシラン、ビニルジメトキシオクチロキシシラン、ビニルメトキシジオクチロキシシラン、ビニルトリオクチロキシシラン、ビニルメトキシジラウリコキシシラン、ビニルジメトキシラウリコキシシラン、ビニルメトキシジオレイコキシシラン、ビニルジメトキシオレイコキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリルアミドープロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリルアミドープロピルトリメトキシシラン、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルエチルトリメトキシシラン、N-(2-(メタ)アクリ

ルアミドーエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ) アクリルアミドープロピルトリアセトキシシラン、2-(メタ) アクリルアミドーエチルトリメトキシシラン、1-(メタ) アクリルアミドーメチルトリメトキシシラン、3-(メタ) アクリルアミドープロピルメチルジメトキシシラン、3-(メタ) アクリルアミドープロピルジメチルメトキシシラン、3-(N-メチル-(メタ) アクリルアミド) - プロピルトリメトキシシラン、3-((メタ) アクリルアミド-メトキシ) - 3-ハイドロキシプロピルトリメトキシシラン、3-((メタ) アクリルアミド-メトキシ) - プロピルトリメトキシシラン、ジメチル-3-(メタ) アクリルアミドープロピル-3-(トリメトキシシリル) - プロピルアンモニウムクロライド、ジメチル-2-(メタ) アクリルアミド-2-メチルプロピル-3-(トリメトキシシリル) - プロピルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。

【0034】

上記の一般式(I)の有機珪素基を含有する構造単位に変換しうる不飽和二重結合性单量体とともに有機珪素基含有ポリマーを構成する共重合成分单量体としては、以下の(A)～(K)に示すモノマーを挙げることができる。

【0035】

(A) アクリル酸エステル類。この单量体群の例には、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、o-、m-およびp-ヒドロキシフェニルアクリレートなどの(置換)アクリル酸エステルが挙げられる。

【0036】

(B) メタクリル酸エステル類。この单量体群の例には、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-

クロロエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-4-ヒドロキシブチル、グリジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、o-、m-およびp-ヒドロキシフェニルメタクリレートなどの（置換）メタクリル酸エステルが挙げられる。

【0037】

(C) アクリルアミド及びメタクリルアミド類。この単量体群の例には、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-ヘキシルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミドおよびN-エチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミドなどのアクリルアミドもしくはメタクリルアミドが挙げられる。

【0038】

(D) ビニルエーテル類。この単量体群の例には、エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテルなどが挙げられる。

【0039】

(E) ビニルエステル類。この単量体群の例には、ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニルなどが挙げられる。

(F) スチレン類。この単量体群の例には、スチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン、o-、m-およびp-ヒドロキシスチレンなどが挙げられる。

【0040】

(G) ビニルケトン類。この単量体群の例には、メチルビニルケトン、エチルビ

ニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトンなどが挙げられる。

(H) オレフィン類。この単量体群の例には、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレンなどが挙げられる。

(I) N-含有単量体。この単量体群の例には、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。

【0041】

(J) 不飽和スルホンアミド。この単量体群の例には、N-(o-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド、N-(m-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド、N-[1-(3-アミノスルホニル)ナフチル]アクリルアミド、N-(2-アミノスルホニルエチル)アクリルアミドなどのアクリルアミド類、N-(o-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(m-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-[1-(3-アミノスルホニル)ナフチル]メタクリルアミド、N-(2-アミノスルホニルエチル)メタクリルアミドなどのメタクリルアミド類、また、o-アミノスルホニルフェニルアクリレート、m-アミノスルホニルフェニルアクリレート、p-アミノスルホニルフェニルアクリレート、1-(3-アミノスルホニルフェニルナフチル)アクリレートなどのアクリル酸エステル類などの不飽和スルホンアミド、o-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、m-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、p-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、1-(3-アミノスルホニルフェニルナフチル)メタクリレートなどが挙げられる。

【0042】

(K) 不飽和酸無水物。この単量体群の例には、無水イタコン酸、無水マレイン酸、2,3-ジメチル無水マレイン酸、2-クロル無水マレイン酸などが挙げられる。

【0043】

これらの単量体から得られる有機高分子化合物は、重量平均子量が500~5

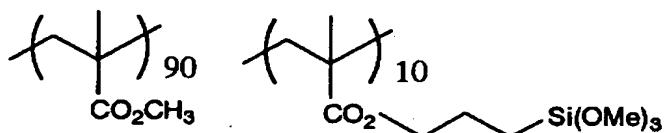
00,000、数平均分子量が200~60000であることが好ましい。

以下に、有機珪素基含有ポリマーの具体例を示すが、これらに限定されない。

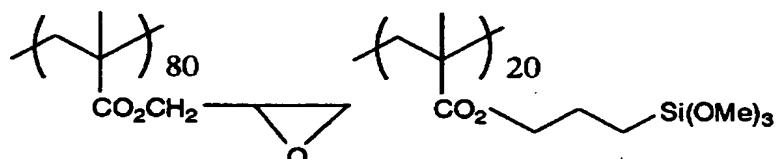
【0044】

【化5】

PI-1



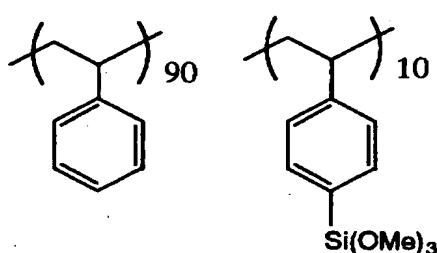
PI-2



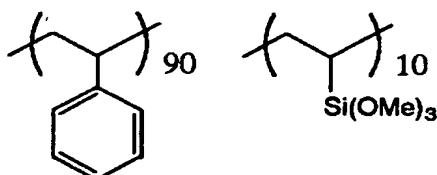
PI-3



PI-4



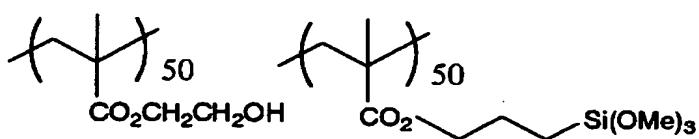
PI-5



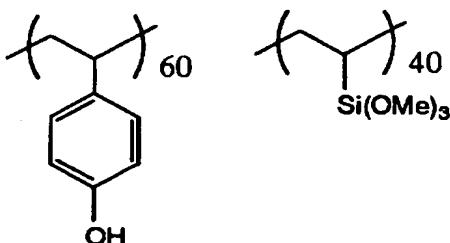
【0045】

【化6】

(PI-6)



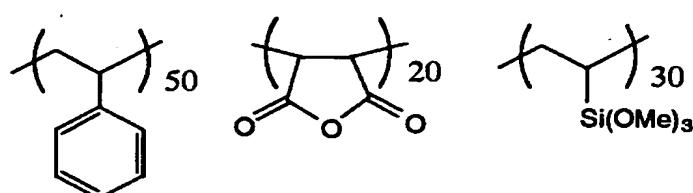
(PI-7)



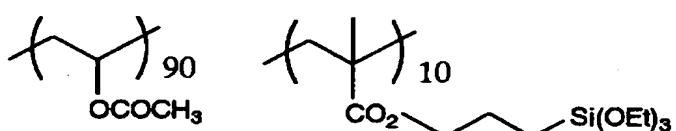
(PI-8)



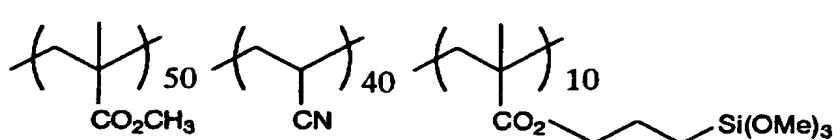
(PI-9)



(PI-10)



(PI-11)



【0046】

本発明において使用される疎水性ポリマー中の有機珪素基を含有する構造単位の含有量は、0.01～100モル%が好ましく、0.05から90モル%がさらに好ましく、とくに0.1から80モル%が好ましい。有機珪素基を含有する構造単位の含有量が0.01モル%より少ない場合には本発明の効果が乏しい。

【0047】

これらの熱反応性官能基を有するポリマーの凝固温度は、70℃以上が好ましいが、経時安定性を考えると100℃以上がさらに好ましい。

【0048】

本発明における水と非混和性溶剤の具体例としては、クロロメタン、ジクロロメタン、酢酸エチル、メチルエチルケトン（M E K）、トリクロロメタン、四塩化炭素、エチレンクロライド、トリクロロエタン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、2-ニトロプロパンなどの疎水性ポリマーを溶解し水と不混和性のあらゆる適当な溶剤が本発明の実施に使用できる。中でも特に有用な溶剤としては、ジクロロメタンとM E Kを挙げることができる。これらは、蒸発により油層粒子から溶剤を除去するのにも適している。

【0049】

本発明のポリマー微粒子製造方法には、周期表2族～15族の元素から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物または水酸化物の微粒子が用いられる。好適な元素の具体例として、マグネシウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、クロム、亜鉛、アルミニウム、珪素、錫、鉄などを挙げることができる。中でも好ましい元素として、珪素、チタン、アルミニウム、錫を挙げることができる。

上記元素の酸化物または水酸化物の微粒子は、酸化物または水酸化物のコロイドとして用いることができ、微粒子の粒径は、一般に約0.001～1μm、好ましくは5～40nm、最も好ましくは10～30nmである。

これらのコロイドの分散液は、日産化学工業（株）などの市販品を購入することができる。

【0050】

本発明のポリマー微粒子製造方法には、分散安定性を強化するため、水溶性樹脂を用いることができる。そのような水溶性樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール（P V A）、カルボキシ変性P V A等の変性P V A、ポリアクリルアミド及びその共重合体、ポリジメチルアクリルアミド、ポリアクリルアセトアミド、ポリオキサゾリン、アクリル酸共重合体、ポリビニルメチルエーテル、ビニルメチルエーテル／無水マレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体、ポリアクリル酸、水溶性ウレタン樹脂、ポリエチレン

グリコール、ポリプロピレングリコール、N-ビニルカルボン酸アミドポリマー、ポリエチレンイミン等が挙げられる。

中でも、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリアクリルアミド、ポリジメチルアクリルアミド、ポリアクリルアセトアミド、ポリオキサゾリン、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコール、ポリエチレンイミンの使用が好ましく、特に高親水性の樹脂が好ましい。ポリビニルアルコールでは、ケン化度が95%以上が好ましい。

さらに、上記の水溶性樹脂を2種以上混合使用してもよい。

【0051】

ポリマー微粒子における上記水溶性樹脂の含有量は、1~25質量%が適当であり、好ましい範囲は2~15質量%である。

【0052】

本発明のポリマー微粒子の製造方法に用いられる界面活性剤としては、ノニオン系及びアニオン系界面活性剤のほか、特開平2-195356号公報に記載されているようなカチオン界面活性剤、含フッ素界面活性剤、及び特開昭59-121044号及び特開平4-13149号公報に記載されている両性界面活性剤を挙げることができる。

【0053】

ノニオン界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、さらにポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマーの端末のヒドロキシル基に炭素数5~24の脂肪族基がエーテル結合した複合ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類、同じくアルキル置換アリール基がエーテル結合した複合ポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテル類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノオレート、ソルビタ

ントリオレートなどのソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレートなどのポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類などが挙げられる。

【0054】

アニオン系活性剤の具体例としては、アルキルスルホン酸類、アリールスルホン酸類、脂肪族カルボン酸類、アルキルナフタレンスルホン酸類、アルキルナフタレンスルホン酸又はナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドの縮合型のもの、炭素数9～26の脂肪族スルホン酸類、アルキルベンゼンスルホン酸類、ラウリルポリオキシエチレン硫酸、セチルポリオキシエチレンスルホン酸、オレイルポリオキシエチレンホスホン酸などのポリオキシエチレン含有硫酸やポリオキシエチレン含有磷酸などが挙げられる。

【0055】

カチオン界面活性剤の具体例としては、ラウリルアミンアセテート、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。

フッ素系界面活性剤の具体例としては、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキルベタイン、パーフルオロアルキルアミンキシド、パーフルオロアルキルE〇付加物などが挙げられる。

【0056】

両性界面活性剤の具体例としては、アルキルカルボキシベタイン類、アルキルアミノカルボン酸類、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型（例えば、商品名アモーゲンK、第一工業（株）製）等が挙げられる。

【0057】

画像記録層には、場合によりさらに、上記の界面活性剤の添加量の範囲内でフ

ツ素系の界面活性剤を用いることもできる。具体的にはパーカルオロアルキル基を有する界面活性剤が好ましく、カルボン酸、スルホン酸、硫酸エステル及びリン酸エステルのいづれかを有するアニオン型の界面活性剤、又は、脂肪族アミン、第4級アンモニウム塩のようなカチオン型の界面活性剤、又はベタイン型の両性界面活性剤、又は、ポリオキシ化合物の脂肪族エステル、ポリアルキレンオキシド縮合型、ポリエチレンイミン縮合型のようなノニオン型界面活性剤などが挙げられる。

【0058】

中でも、アニオン系、ノニオン系、両性系が好ましく、具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、アルキルスルホン酸類、脂肪族カルボン酸類、アルキルベンゼンスルホン酸類、ポリオキシエチレン含有硫酸、アルキルナフタレンスルホン酸又はナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドの縮合型のもの、アルキルカルボキシベタイン類、アルキルアミノカルボン酸類等が挙げられる。

【0059】

本発明のポリマー微粒子製造方法においては、上記一般式(I)、後述の一般式(II)又は一般式(III)で示されるポリマーの有機珪素基の加水分解および重縮合反応を促進するために、酸性触媒または塩基性触媒を用いることができる。

【0060】

具体的には、酸性触媒としては、塩酸などのハロゲン化水素、硝酸、硫酸、亜硫酸、硫化水素、過塩素酸、過酸化水素、炭酸、蟻酸や酢酸などのカルボン酸、その RCOOH で表される構造式のRを置換した置換カルボン酸、ベンゼンスルホン酸などのスルホン酸などが挙げられる。また、塩基触媒としては、アンモニアや、エチルアミンやアニリンなどのアミン類などが挙げられる。

触媒は、そのままか、または水もしくはアルコールなどの溶媒に溶解した状態で、水相に加えられる。

加える触媒の濃度は、特に限定しないが、濃度が高い場合は加水分解や重縮合

速度が速くなる傾向がある。ただし、高濃度の塩基性触媒を用いると、分散溶液中で沈殿物が生成する場合があるので、塩基性触媒の濃度は1N以下が望ましい。

【0061】

上記の原料を用いたポリマー微粒子の製造は、良く知られた操作で行うことができる。すなわち、疎水性ポリマーを水と非混和性の溶剤に溶かした油相溶液と、シリカなどの酸化物または水酸化物微粒子および界面活性剤を含んだ水相溶液を調製した後、両者を混合し、ホモジナイザーなどの乳化分散機を用いて、例えば、12,000 rpmで10~15分間激しく攪拌混合して水相中に油滴を乳化分散する。次いで、得られた乳化分散物を加熱攪拌して溶剤を蒸発させることにより、目的とするポリマー微粒子の水分散物が得られる。

【0062】

以下に、上記の方法で製造されたポリマー微粒子を含有する画像記録層を支持体上有する平版印刷用原板について説明する。

【0063】

〔画像記録層〕

画像記録層中の本発明の製造方法による微粒子ポリマーの含有量は、画像記録層の固形分の10~80質量%が好ましく、20~60質量%がさらに好ましい。添加量が10質量%より少ない場合には光照射部の親油性が足らず着肉性に劣り、80質量%を超えると親水性が不足して印刷汚れの原因となる。

【0064】

本発明のポリマー微粒子は、好ましくは画像記録層では親水性の結着樹脂中に分散されている。親水性の結着樹脂としては、親水性高分子結着樹脂又は親水性のゾルゲル変換系結着樹脂であることが好ましく、そのなかでも高い親水性及び熱反応による画像記録層の破壊に耐えうる結着樹脂としてポリシロキサンのゲル組織を形成する性質を有するゾルゲル変換系結着樹脂が好ましい。

【0065】

親水性結着樹脂の具体例としては、アラビアゴム、ポリビニルアルコール(PVA)類、澱粉及びその誘導体、カルボキシメチルセルローズ及びそのナトリウ

ム塩やヒドロキシエチルセルローズあるいはセルロースアセテートのようなセルロース誘導体、アルギン酸ナトリウム、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、酢酸ビニルーマレイン酸共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、アルギン酸及びそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はアンモニウム塩、ポリアクリル酸及びそれらの塩、ポリメタクリル酸及びそれらの塩、ポリ(エチレンオキサイド)、水溶性ウレタン樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、ヒドロキシエチルアクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシプロピルアクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシプロピルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシブチルアクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシブチルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ポリエチレングリコールジアクリレート系ポリマー、ヒドロキシプロピルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ポリエチレングリコール類、ポリ(ヒドロキシプロピレン)類等の水溶性樹脂が挙げられる。

【0066】

又、好ましくは上記親水性樹脂を架橋して用いてもよく、その場合の樹脂を硬化させる耐水化剤としては、グリオキザール、メラミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂などのアルデヒド類、N-メチロール尿素やN-メチロールメラミン、メチロール化ポリアミド樹脂などのメチロール化合物、ジビニルスルホンやビス(β-ヒドロキシエチルスルホン酸)などの活性ビニル化合物、エピクロルヒドリンやポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリアミド・ポリアミン・エピクロロヒドリン付加物、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂などのエポキシ化合物、モノクロル酢酸エステルやチオグリコール酸エステルなどのエステル化合物、ポリアクリル酸やメチルビニルエーテル/マレイン酸共重合物などのポリカルボン酸類、ほう酸、チタニルスルフェート、Cu、Al、Sn、V、Cr塩などの無機系架橋剤、変成ポリアミドポリイミド樹脂などが挙げられる。

そのほか、塩化アンモニウム、シランカッププリング剤、チタネートカップリング剤などの架橋触媒を併用できる。

【0067】

本発明の画像記録層の特に好ましい結着剤は、以下に述べるゾルゲル変換系結着樹脂である。本発明に好ましく適用できるゾルゲル変換が可能な系は、多価元素から出ている結合基が酸素原子を介して網目状構造を形成し、同時に多価金属は未結合の水酸基やアルコキシ基も有していてこれらが混在した樹脂状構造となっている高分子体であって、アルコキシ基や水酸基が多い段階ではゾル状態であり、脱水縮合が進行するのに伴って網目状の樹脂構造が強固となる。

ゾルゲル変換を行う水酸基やアルコキシ基を有する化合物の多価結合元素は、アルミニウム、珪素、チタン及びジルコニウムなどであり、これらはいずれも本発明に用いることができるが、以下はもっとも好ましく用いることのできるシロキサン結合によるゾルゲル変換系について説明する。アルミニウム、チタン及びジルコニウムを用いるゾルゲル変換は、下記の説明の珪素をそれぞれの元素に置き換えて実施することができる。

すなわち、特に好ましく用いられるのはゾルゲル変換が可能な、少なくとも1個のシラノール基を有するシラン化合物を含んだ系である。

【0068】

以下に、ゾルゲル変換を利用する系についてさらに説明する。

ゾルゲル変換によって形成される無機親水性結着樹脂は、好ましくはシロキサン結合及びシラノール基を有する樹脂であり、本発明の平版印刷版用原板の画像記録層は、少なくとも1個のシラノール基を有するシラン化合物を含んだゾルの系である塗布液を、塗布後の経時の間に、シラノール基の加水分解縮合が進んでシロキサン骨格の構造が形成され、ゲル化が進行することによって形成される。

【0069】

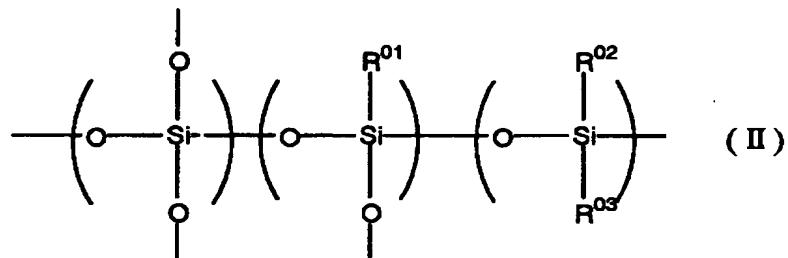
また、このゾルゲル変換によって形成される層は、膜強度、柔軟性などの物理的性能の向上や、塗布性の改良などを目的として、後述する有機親水性ポリマーや架橋剤などを添加することも可能である。

ゲル構造を形成するシロキサン樹脂は、下記一般式(II)で、また少なくとも1個のシラノール基を有するシラン化合物は、下記一般式(III)で示される。また、画像記録層に含まれる物質系は、必ずしも一般式(III)のシラン化合物

単独である必要はなく、一般には、シラン化合物が部分加水重合したオリゴマーからなっていてもよく、あるいは、シラン化合物とそのオリゴマーの混合組成であってもよい。

【0070】

【化7】



【0071】

上記一般式 (II) のシロキサン系樹脂は、下記一般式 (III) で示されるシラン化合物の少なくとも1種を含有する分散液からゾルーゲル変換によって形成され、一般式 (II) 中の $R^{01} \sim R^{03}$ の少なくとも一つは水酸基を表し、他は下記一般式 (III) 中の記号の R^0 及び Y から選ばれる有機残基を表わす。

【0072】

一般式 (III)



【0073】

一般式 (III) 中、 R^0 は水酸基、炭化水素基又はヘテロ環基を表わす。Y は水素原子、ハロゲン原子、 $-OR^{11}$ 、 $-OCOR^{12}$ 、又は、 $-N(R^{13})(R^{14})$ を表す (R^{11} 、 R^{12} は、各々炭化水素基を表し、 R^{13} 、 R^{14} は同じでも異なってもよく、水素原子又は炭化水素基を表す)。n は 0、1、2 又は 3 を表わす。

【0074】

一般式 (III) 中の R^0 の炭化水素基又はヘテロ環基とは、例えば炭素数 1 ~ 12 の置換されてもよい直鎖状もしくは分岐状のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基等であって、これらの基に置換する基

としては、ハロゲン原子（塩素原子、フッ素原子、臭素原子）、ヒドロキシ基、チオール基、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、エポキシ基、 $-OR'$ 基 (R' は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、2-ヒドロキシエチル基、3-クロロプロピル基、2-シアノエチル基、N, N-ジメチルアミノエチル基、2-ブロモエチル基、2-(2-メトキシエチル)オキシエチル基、2-メトキカルボニルエチル基、3-カルボキシプロピル基、ベンジル基等を示す）、

【0075】

$-OCOR'$ 基、 $-COOR'$ 基、 $-COR'$ 基、 $-N(R'')(R'')$ (R'' は、水素原子又は前記 R' と同一の内容を表わし、各々同じでも異なってもよい)、 $-NHCONHR'$ 基、 $-NHCOOR'$ 基、 $-Si(R')_3$ 基、 $-CONHR''$ 基、 $-NHCOR'$ 基等が挙げられ、これらの置換基はアルキル基に複数置換してもよい)、炭素数 2 ~ 12 の置換されてもよい直鎖状又は分岐状のアルケニル基（例えば、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基、ドデセニル基等であって、これらの基に置換する基としては、前記アルキル基に置換する基と同一の内容のものが挙げられる）、炭素数 7 ~ 14 の置換されてもよいアラルキル基（例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基等であって、これらの基に置換する基としては、前記アルキル基に置換する基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換してもよい）、

【0076】

炭素数 5 ~ 10 の置換されてもよい脂環式基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-シクロヘキシルエチル基、2-シクロペンチルエチル基、ノルボニル基、アダマンチル基等であって、これらの基に置換する基としては、前記アルキル基の置換基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換してもよい）、炭素数 6 ~ 12 の置換してもよいアリール基（例えばフェニル基、ナフチル基で、置換基としては前記アルキル基に置換する基と同一の内容のものが挙げられ、又、複数置換してもよい）、又は、窒素原子、酸素原子、イオウ原子から選

ばれる少なくとも1種の原子を含有する縮環してもよいヘテロ環基（例えば該ヘテロ環としては、ピラン環、フラン環、チオフェン環、モルホリン環、ピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、ピリジン環、ピペリジン環、ピロリドン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノリン環、テトラヒドロフラン環等で、置換基を含有してもよい。置換基としては、前記アルキル基中の置換基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換されてもよい）を表わす。

【0077】

一般式(III)中のYの $-OR^{11}$ 基、 $-OCOR^{12}$ 基又は $-N(R^{13})(R^{14})$ 基の置換基としては、例えば以下の置換基を表わす。

$-OR^{11}$ 基において、 R^{11} は炭素数1～10の置換されてもよい脂肪族基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、ペンチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘプテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-メトキシエチル基、2-(メトキシエチルオキソ)エチル基、2-(N,N-ジエチルアミノ)エチル基、2-メトキシプロピル基、2-シアノエチル基、3-メチルオキサプロピル基、2-クロロエチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、シクロオクチル基、クロロシクロヘキシル基、メトキシシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、ジメトキシベンジル基、メチルベンジル基、ブロモベンジル基等が挙げられる）を表わす。

【0078】

$-OCOR^{12}$ 基において、 R^{12} は、 R^{11} と同一の内容の脂肪族基又は炭素数6～12の置換されてもよい芳香族基（芳香族基としては、前記R中のアリール基で例示したと同様のものが挙げられる）を表わす。

又 $-N(R^{13})(R^{14})$ 基において、 R^{13} 、 R^{14} は、互いに同じでも異なってもよく、各々、水素原子又は炭素数1～10の置換されてもよい脂肪族基（例えば、前記の $-OR^{11}$ 基の R^{11} と同様の内容のものが挙げられる）を表わす。

より好ましくは、 R^{13} と R^{14} の炭素数の総和が16個以内である。

一般式(III)で示されるシラン化合物の具体例としては、以下のものが挙げ

られるが、これに限定されるものではない。

【0079】

テトラクロルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-n-プロピルシラン、メチルトリクロルシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリクロルシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリクロルシラン、n-プロピルトリブロムシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-デシルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリクロルシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、フェニルトリクロルシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、トリエトキシヒドロシラン、トリメトキシヒドロシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリクロルシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタアクリロイルプロピルメチルトリメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0080】

本発明の親水性層の無機親水性結合樹脂形成に用いる一般式(III)で示されるシラン化合物とともに、Ti、Zn、Sn、Zr、Al等のゾルーゲル変換の際に樹脂に結合して成膜可能な金属化合物を併用することができる。

用いられる金属化合物として、例えば、 $Ti(O\text{R}^{15})_4$ (R^{15} はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等)、 $TiCl_4$ 、 $Zn(O\text{R}^{15})_2$ 、 $Zn(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 $Sn(O\text{R}^{15})_4$ 、 $Sn(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_4$ 、 $Sn(OCOR^{15})_4$ 、 $SnCl_4$ 、 $Zr(O\text{R}^{15})_4$ 、 $Zr(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_4$ 、 $Al(O\text{R}^{15})_3$ 、 $Al(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 等が挙げられる。

【0081】

更に、一般式 (III) で示されるシラン化合物、更には併用する前記の金属化合物の加水分解及び重縮合反応を促進するために、酸性触媒又は塩基性触媒を併用することが好ましい。

【0082】

触媒は、酸あるいは塩基性化合物をそのままか、あるいは水またはアルコールなどの溶媒に溶解させた状態のもの（以下、それぞれ酸性触媒、塩基性触媒という）を用いる。そのときの濃度については特に限定しないが、濃度が濃い場合は加水分解、重縮合速度が速くなる傾向がある。但し、濃度の濃い塩基性触媒を用いると、ゾル溶液中で沈殿物が生成する場合があるため、塩基性触媒の濃度は1N（水溶液での濃度換算）以下が望ましい。

【0083】

酸性触媒あるいは塩基性触媒の種類は特に限定されないが、濃度の濃い触媒を用いる必要がある場合には、焼結後に触媒結晶粒中にほとんど残留しないような元素から構成される触媒がよい。具体的には、酸性触媒としては、塩酸などのハロゲン化水素、硝酸、硫酸、亜硫酸、硫化水素、過塩素酸、過酸化水素、炭酸、蟻酸や酢酸などのカルボン酸、その $RCOOH$ で表される構造式のRを他元素または置換基によって置換した置換カルボン酸、ベンゼンスルホン酸などのスルホン酸など、塩基性触媒としては、アンモニア水などのアンモニア性塩基、エチルアミンやアニリンなどのアミン類などが挙げられる。

【0084】

以上述べたように、ゾルゲル法によって作製される画像記録層は、本発明の平版印刷版用原版にとくに好ましい。上記のゾルゲル法のさらに詳細は、作花

済夫「ゾルーゲル法の科学」（株）アグネ承風社（刊）（1988年）、平島碩「最新ゾルーゲル法による機能性薄膜作製技術」総合技術センター（刊）（1992年）等の成書等に詳細に記述されている。

【0085】

本発明の平版印刷用原板の画像記録層には、ポリマー微粒子、親水性接着剤の他に、光を吸収して発熱する光熱変換剤、無機微粒子、界面活性剤、着色剤など感度の向上、親水性の程度の制御、画像記録層の物理的強度の向上、層を構成する組成物相互の分散性の向上、塗布性の向上、印刷適性の向上、製版作業性の便宜上などの種々の目的の化合物を添加することができる。以下これらについて説明する。

【0086】

光熱変換剤としては、金属及び金属酸化物粒子、顔料粒子、及び染料が好ましい。金属及び金属酸化物粒子としては、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Mo、Ag、Au、Pt、Pd、Rh、In、Sn、Wの中から選択され、粒子化して画像記録層の接着樹脂に分散し得るもの用いることができる。

特に、鉄、銀、白金、金、パラジウムの金属微粒子が好ましい。

その他、 TiO_x ($x = 1.0 \sim 2.0$)、 SiO_x ($x = 0.6 \sim 2.0$)、 AlO_x ($x = 1.0 \sim 2.0$)、銅、銀及び錫のアジド化物などの金属アジド化合物も好ましい。

上記の各金属酸化物、窒化物及び硫化物は、いずれも公知の製造方法によって得られる。また、チタンブラック、鉄黒、モリブデン赤、エメラルドグリーン、カドミウム赤、コバルト青、紺青、ウルトラマリンなどの名称で市販されているものも多い。

【0087】

上記の金属化合物及び金属のほかに、カーボンブラック、黒鉛（グラファイト）、骨炭（ボーンブラック）などの非金属単体粒子や各種の有機、無機顔料も光熱変換性微粒子として画像記録層に含有させることができる。また、粒子形態ではない光熱変換性の色素も画像記録層中に添加することができる。

【0088】

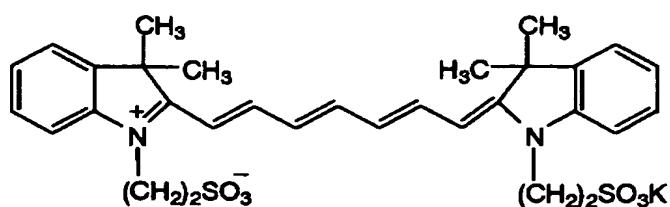
画像記録層に光熱変換剤として含有される色素は、照射光の分光波長領域に光吸收域を有し、かつ結着樹脂に分散されうる固体微粒子状の顔料及び照射光の分光波長領域に光吸收域を有し、かつ結着樹脂に染着性の、又は非染着性で分子分散性の色素である。好ましい固体微粒子状、染着性及び分子分散性の色素は、IR（赤外線）吸収剤であり、具体的には、ポリメチン色素、シアニン色素、スクアリリウム色素、ピリリウム色素、ジインモニウム色素、フタロシアニン化合物、トリアリールメタン色素、金属ジチオレンから選ばれる染料である。これらのうち更に好ましいものとしては、ポリメチン色素、シアニン色素、スクアリリウム色素、ピリリウム色素、ジインモニウム色素、フタロシアニン化合物であり、その中でも合成適性の観点からポリメチン色素、シアニン色素、フタロシアニン化合物がもっとも好ましい。上記した色素は、水溶性基を分子内に有する水溶性染料であってもよい。水溶性の染料が有する好ましい水溶性基としては、スルホン酸基、カルボキシル基及びホスホン酸基を挙げることができる。

画像記録層に含有される光熱変換剤として用いられる染料（赤外線吸収剤）の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

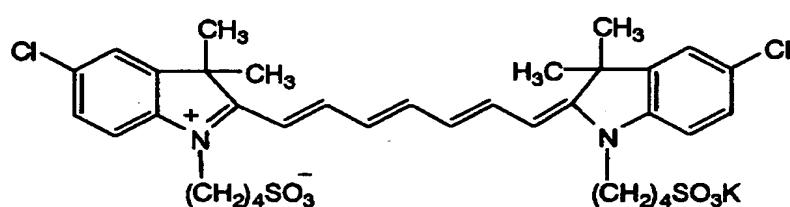
【0089】

【化8】

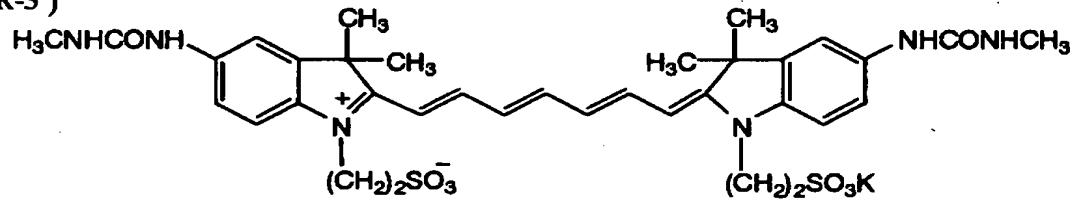
(IR-1)



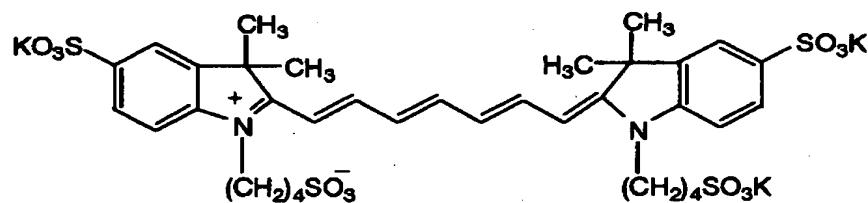
(IR-2)



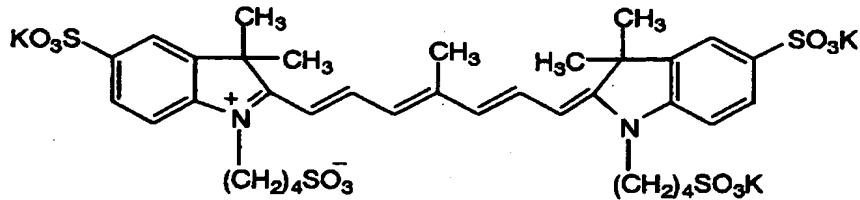
(IR-3)



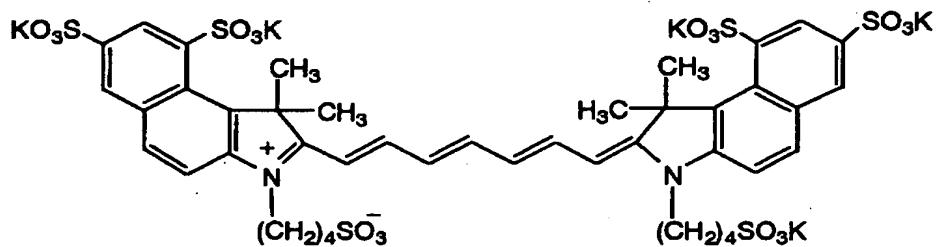
(IR-4)



(IR-5)



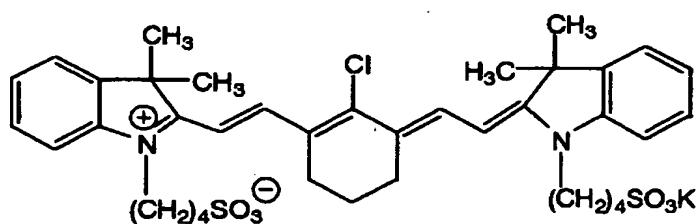
(IR-6)



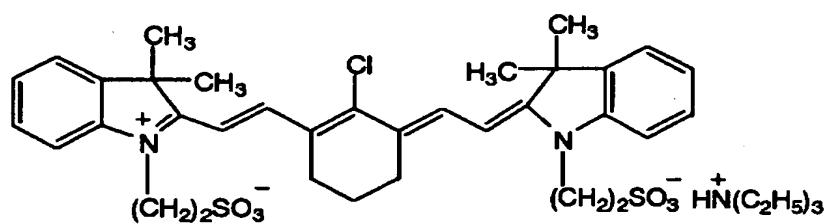
【0090】

【化9】

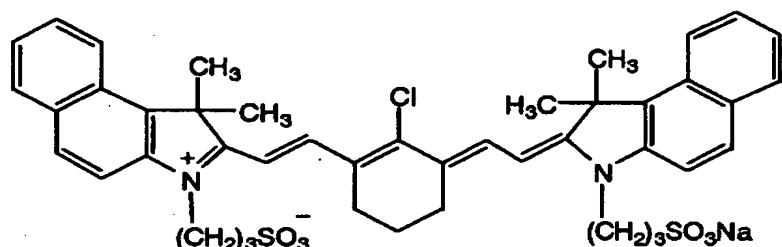
(IR-7)



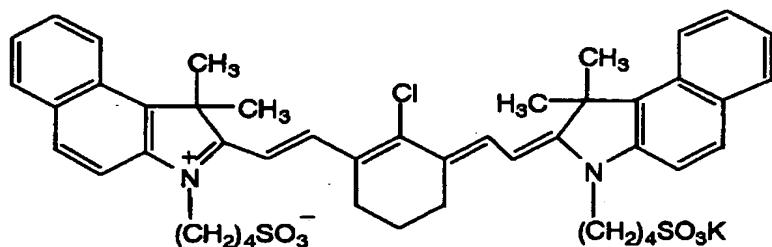
(IR-8)



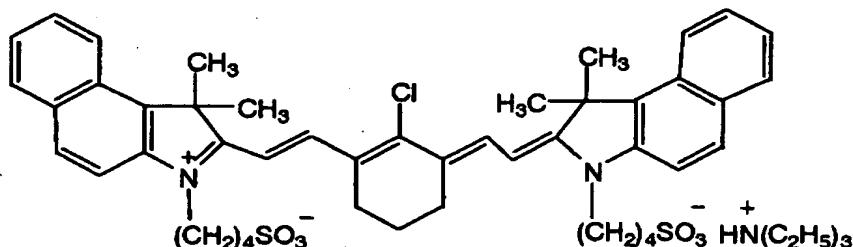
(IR-9)



(IR-10)



(IR-11)



【0091】

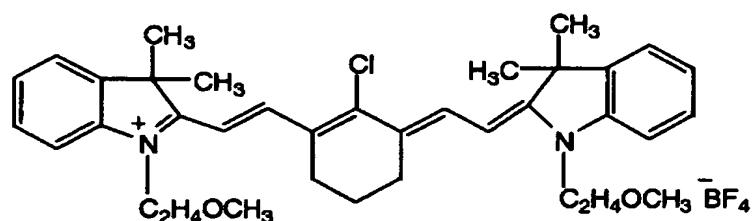
画像記録層中への光熱変換剤の添加は、上記の光熱変換剤を画像記録層の塗布液中に添加してもよいが、疎水性ポリマー微粒子中に含有させて添加することも

できる。ポリマー微粒子中への含有は、微粒子を作製する際の油相成分に光熱変換剤を添加して乳化分散することで行うことができる。この場合には、上記の光熱変換剤でもよいが、疎水性ポリマーと親和性の良い親油性光熱変換剤を用いることが好ましい。そのような親油性光熱変換剤を以下に例示するが、これに限定されるものではない。

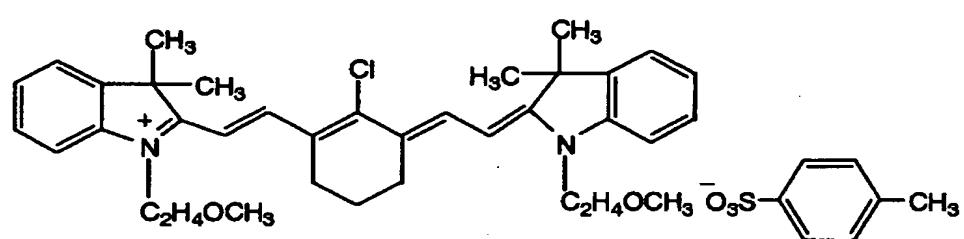
【0092】

【化10】

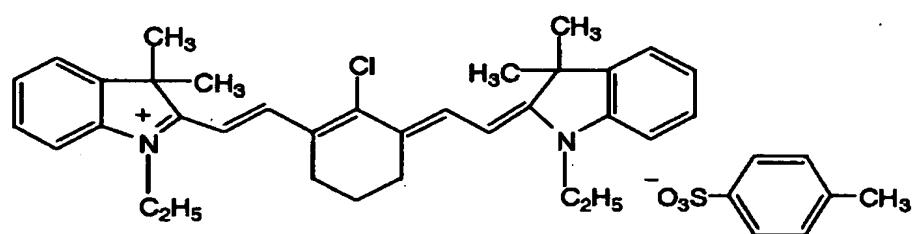
(IR-21)



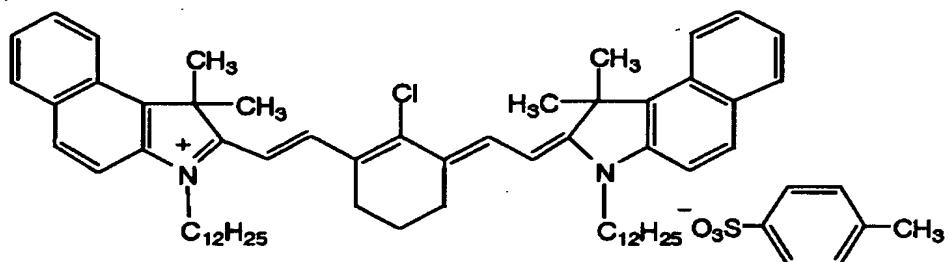
(IR-22)



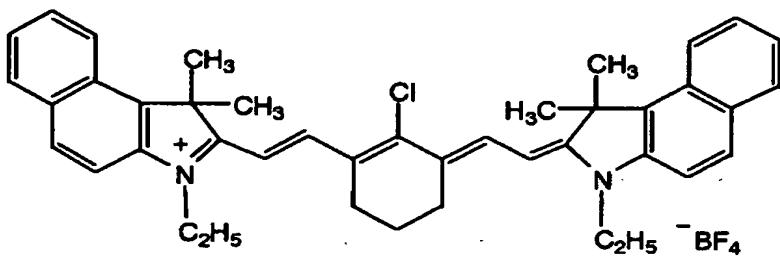
(IR-23)



(IR-24)

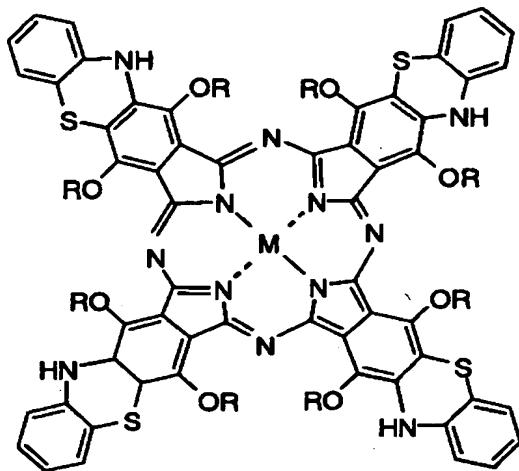


(IR-25)

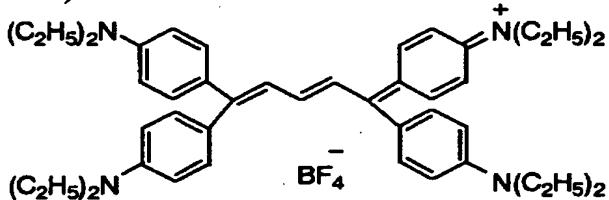


【0093】

【化11】

(IR-26) M=VO, R=i-C₅H₁₁

(IR-27)



【0094】

画像記録層中に含まれる光熱変換剤の含有量は、光熱変換剤の光吸収により発生する熱によってポリマー微粒子の近傍が熱融着を引き起こして疎水化するのに足りる量であればよく、固形の構成成分の2～50質量%の間で広く選択できる。2質量%以下では発熱量が不足して感度が低下し、50質量%以上では膜強度が低下する。

【0095】

本発明の画像記録層には無機微粒子を添加してもよく、無機微粒子としては、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウムもしくはこれらの混合物などが好適な例として挙げられ、これらは光熱変換性でなくても皮膜の強化や表面粗面化による界面接着性の強化などに

用いることができる。

無機微粒子の平均粒径は5 nm～10 μmのものが好ましく、より好ましくは10 nm～1 μmである。粒径がこの範囲内で、ポリマー微粒子や光熱変換剤の金属微粒子とも結着樹脂内に安定に分散し、画像記録層の膜強度を充分に保持し、印刷汚れを生じにくい親水性に優れた非画像部を形成できる。

このような無機微粒子は、コロイダルシリカ分散物などの市販品として容易に入手できる。

無機微粒子の画像記録層への含有量は、画像記録層の全固形分の1.0～70重量%が好ましく、より好ましくは5.0～50重量%である。

【0096】

画像記録層に用いられる界面活性剤としては、ポリマー微粒子の製造に用いることができるものと同様の界面活性剤を使用できる

上記界面活性剤の画像記録層全固形物中に占める割合は、0.05～1.5質量%が好ましく、より好ましくは0.1～5質量%である。

【0097】

又本発明の画像記録層には、画像形成後、画像部と非画像部の区別をつきやすくするため、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等、および特開昭62-293247号に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、酸化チタンなどの顔料も好適に用いることができる。添加量は、画像記録層の全固形分に対し、0.01～1.0重量%の割合である。

【0098】

〔断熱層〕

本発明の平版印刷用原板には必須ではないが、支持体と画像記録層の間に断熱層を設けることが好ましい。以下に、断熱層について説明する。

画像記録層の下層として設けられている断熱層は、熱伝導率が低く支持体への熱拡散を抑制する機能を有する層である。さらに、断熱層には、光熱変換剤を含有させることもでき、その場合には光照射によって発熱して熱融着感度の向上に寄与する。

このような断熱層は、有機性又は無機性の樹脂からなる。

【0099】

有機性あるいは無機性の樹脂は、親水性あるいは疎水性のものから広く選択することができる。例えば、疎水性を有する樹脂としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ニトロセルロース、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリスチレン、塩化ビニル樹脂-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル-樹脂ビニル-マレイン酸共重合体、塩化ビニル-アクリレート共重合体、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体などが挙げられる。

【0100】

本発明では、疎水性を有する樹脂は、水性エマルジョンから構成されたものも用いることができる。水性エマルジョンとは、微小なポリマー粒子と、必要に応じて該粒子を分散安定化する保護剤とからなる粒子を水中に分散させた疎水性ポリマー懸濁水溶液のことである。

用いられる水性エマルジョンの具体例としては、ビニル系ポリマーラテックス（ポリアクリレート系、酢酸ビニル系、エチレン-酢酸ビニル系など）、共役シエン系ポリマーラテックス（メタクリル酸メチル-ブタジエン系、スチレン-ブタジエン系、アグリロニトリル-ブタジエン系、クロロプロレン系など）及びポリウレタン樹脂などが挙げられる。

【0101】

次に、親水性を有する樹脂としては、具体的には、ポリビニルアルコール（PVA），カルボキシ変性PVA等の変性PVA，澱粉及びその誘導体、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースのようなセルロース誘導体、アルギン酸アンモニウム、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリエチレンオキサイド、水溶性ウレタン樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート系ポリマー、N-ビニルカルボン酸アミドポリマー、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体等の水溶性樹脂、などが挙げられる。

【0102】

また、上記親水性を有する樹脂を架橋し、硬化させて用いることが好ましく、架橋剤（耐水剤ともいう）としては、前記した画像記録層に用いたものと同じ耐水剤を使用することができる。

【0103】

さらに、無機高分子としては、ゾルゲル変換によって形成される無機マトリックスが好ましい。本発明に好ましく適用できるゾルゲル変換が可能な系は、多価元素に結合した結合基が酸素原子を介して網目状構造を形成し、同時に多価金属は未結合の水酸基やアルコキシ基も有していてこれらが混在した樹脂状構造となっている高分子体であって、アルコキシ基や水酸基が多い段階ではゾル状態であり、脱水縮合が進行するのに伴って網目状の樹脂構造が強固となる。

また、樹脂組織の親水性度が変化する性質に加えて、水酸基の一部が固体微粒子に結合することによって固体微粒子の表面を修飾し、親水性度を変化させる働きをも併せ持っている。ゾルゲル変換を行う水酸基やアルコキシ基を有する化合物の多価結合元素は、アルミニウム、珪素、チタン及びジルコニウムなどであり、これらはいずれも本発明に用いることができる。

【0104】

画像記録層との接着性の観点から、これら樹脂のうち、とくに親水性樹脂が好ましい。

断熱層中に光熱変換剤を含有させる場合、その光熱変換剤としては、前記した

画像記録層に用いた光熱変換剤と同じ物質を使用することができる。

断熱層中に含まれる光熱変換剤の含有量は、固形の構成成分の2~95質量%の間で広く選択できる。2質量%以下では発熱量が不足して添加の効果が顕著でなく、95質量%以上では膜強度が低下する。

断熱層中には、上記した樹脂及び光熱変換剤のほかに、断熱層の物理的強度の向上、層を構成する組成物相互の分散性の向上、塗布性の向上、画像記録層との接着性向上などの理由で、無機微粒子、界面活性剤など種々の目的の化合物を添加することができる。

【0105】

断熱層に添加する無機微粒子としては、前述した画像記録層に添加するものと同様の無機微粒子を添加することができて、同様の効果を挙げることができる。

無機微粒子を断熱層中に添加する場合の含有量も画像記録層に添加する場合と同じ添加量の範囲である。

【0106】

画像記録層に添加することができるものとして記載したものが、断熱層にも使用することができる。その添加量も画像記録層に関して記載した範囲と同じである。

【0107】

〔水可溶性の保護層〕

水可溶性の保護層は、本発明の平版印刷原板の表面が親水性であるので、原板が製品形態で輸送されたり、保管されたりする際、あるいは使用前の取り扱いの際、環境の雰囲気の影響によって疎水性化したり、温湿度の影響を受けたり、あるいは機械的な傷など又は汚れなどの影響を受けやすい。そのため本発明の平版印刷用原板には、これを防止するために、水溶性高分子を主成分とする水可溶性の表面保護層を設けることが好ましいが、表面保護層は本発明に必須ではない。

水可溶性の保護層は、印刷の初期の段階で温し水に溶解して洗い去られるので、特に除去の手間をかける必要はなく、印刷の支障にはならない。

以下水可溶性の保護層に含有される成分について説明する。

【0108】

水可溶性保護層に含有される水溶性高分子は、水可溶性層の結着樹脂として機能する。水溶性高分子としては、例えば水酸基、カルボキシル基、塩基性窒素含有基等の基を十分に有する高分子が挙げられる。

【0109】

具体的には、ポリビニルアルコール（PVA）、カルボキシ変性PVA等の変性PVA、アラビアガム、水溶性大豆多糖類、ポリアクリルアミド及びその共重合体、アクリル酸共重合体、ビニルメチルエーテル／無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル／無水マレイン酸共重合体、スチレン／無水マレイン酸共重合体、焙焼デキストリン、酸素分解デキストリン、酵素分解エーテル化デキストリン、澱粉及びその誘導体、カルボキシメチルセルローズ、カルボキシエチルセルローズ、メチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズのようなセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、酢酸ビニル－クロトン酸共重合体、スチレン－マレイン酸共重合体、アルギン酸及びそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はアンモニウム塩、ポリアクリル酸、ポリ（エチレンオキサイド）、水溶性ウレタン樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、N-ビニルカルボン酸アミドポリマー等が挙げられる。

なかでも、ポリビニルアルコール（PVA）、カルボキシ変性PVA等の変性PVA、アラビアガム、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、アクリル酸共重合体、ポリビニルピロリドン、アルギン酸及びそのアルカリ金属塩の使用が好ましい。

【0110】

塗布液中の上記水溶性樹脂の含有量は、3～25質量%が適当であり、好ましい範囲は10～25質量%である。

なお、本発明においては上記水溶性樹脂を2種以上混合使用してもよい。

【0111】

水可溶性の保護層は他の成分として、種々の界面活性剤を含有してもよい。使用できる界面活性剤としてはアニオン界面活性剤又はノニオン界面活性剤が挙げられる。

用いられる界面活性剤としては、前記したポリマー微粒子の製造に用いられる界面活性剤と同様なものを用いることができる。界面活性剤は水可溶性層の全固形分当たり、好ましくは0.01～1質量%であり、更に好ましくは0.05～0.5質量%である。

【0112】

上記成分のほか、必要により湿润剤としてグリセリン、エチレングリコール、トリエチレングリコール等の低級多価アルコールも使用することができる。これら湿润剤の使用量は表面保護層中に0.1～5.0質量%となる量が適当であり、好ましい範囲は0.5～3.0質量%となる量である。以上その他に本発明の平版印刷用原板の表面保護層の塗布液には、防腐剤などを添加することができる。例えば安息香酸及びその誘導体、フェノール、ホルマリン、デヒドロ酢酸ナトリウム等を0.005～2.0質量%の範囲で添加できる。

塗布液には消泡剤を添加することもできる。好ましい消泡剤には有機シリコン化合物が含まれ、その添加量は0.0001～0.1質量%の範囲が好ましい。

【0113】

また、水溶性の保護層には、光熱変換剤を添加してもよい。この場合、画像記録層の光照射による熱融着の感度がさらに高まるので、好ましい結果が得られる。光熱変換剤としては、断熱層に添加してもよい光熱変換剤として前記したものと前記した添加量の範囲で使用することができる。

【0114】

〔塗布〕

上記した画像記録層、断熱層、保護層は、それぞれ各構成成分を混合し、調整された塗布液を支持体上に、従来公知の塗布方法のいずれかを用いて、塗布・乾燥し、塗布層を形成する。

塗布する方法としては、公知の種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアーナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

【0115】

塗布、乾燥後に得られる画像記録層塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、一般的な平版印刷版用原板についていえば、 $0.1 \sim 30 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.3 \sim 10 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【0116】

断熱層塗布量（固形分）も、構成によって異なるが、一般的な平版印刷版用原板についていえば、 $0.1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.3 \sim 5 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

保護層塗布量（固形分）も、構成によって異なるが、一般的な平版印刷版用原板についていえば、 $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.2 \sim 3 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

塗布は、通常、断熱層、画像記録層、保護層の順序で行われる。

【0117】

〔支持体〕

つぎに画像記録層を塗設する支持体について述べる。

支持体には、寸度的に安定な板状物が用いられる。本発明に用いることができる支持体としては、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅、ニッケル、ステンレス鋼等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記の金属がラミネート又は蒸着された紙もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。

【0118】

好ましい支持体は、ポリエステルフィルム、アルミニウム、又は印刷版上で腐食しにくいSUS鋼板であり、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板が好ましい。

好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着

されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、珪素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10質量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられる支持体の厚みはおよそ0.05mm~0.6mm程度、好ましくは0.1mm~0.4mm、特に好ましくは0.15mm~0.3mmである。

【0119】

アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。

アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブロスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。化学的方法としては、特開昭54-31187号公報に記載されているような鉛酸のアルミニウム塩の飽和水溶液に浸漬する方法が適している。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸などの酸を含む電解液中で交流または直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号に開示されているように混合酸を用いた電解粗面化方法も利用することができる。

このような粗面化方法のうち、特に特開昭55-137993号公報に記載されているような機械的粗面化と電気化学的粗面化を組合せた粗面化方法が、感脂性画像の支持体への接着力が強いので好ましい。

上記の如き方法による粗面化は、アルミニウム板の表面の中心線表面粗さ（Ra）が0.3~1.0μmとなるような範囲で施されることが好ましい。

粗面化されたアルミニウム板は必要に応じて水酸化カリウムや水酸化ナトリウ

ムなどの水溶液を用いてアルカリエッティング処理がされ、さらに中和処理された後、所望により耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。

【0120】

アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、塩酸、亜硝酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

陽極酸化の処理条件は、用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1～80質量%溶液、液温は5～70℃、電流密度5～60A/dm²、電圧1～100V、電解時間10秒～5分の範囲であれば適當である。

形成される酸化皮膜量は、1.0～5.0g/m²、特に1.5～4.0g/m²であることが好ましい。陽極酸化皮膜の量は1.0g/m²より少ないと耐刷性が不十分であったり、傷が付き易くなる。

【0121】

これらの陽極酸化処理の内でも、とくに英國特許第1,412,768号公報に記載されている硫酸中で高電流密度で陽極酸化する方法及び米国特許第3,511,661号公報に記載されている磷酸を電解浴として陽極酸化する方法が好ましい。

【0122】

断熱層が疎水性を有する樹脂の場合は、支持体表面を疎水性化することが望ましい。支持体表面の疎水性化処理は、例えばシランカップリング剤や場合によつてはチタンカップリング剤を含んだ下塗り液を塗布することによって行われる。シランカップリング剤はおもに一般式 $(R^{16}O)_3SiR^{17}$ (ここで、R¹⁶, R¹⁷はアルキル基や置換アルキル基) で表され、R¹⁶O基は加水分解してOH基となつて支持体表面とエーテル結合で結合し、R¹⁷基がインキを受容する疎水性の表面を提供する。

【0123】

シランカップリング剤としては、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、ビ

ニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -メタクロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリコキシドキシピロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)-(β -アミノプロチル)ジメトキシシランなどが挙げられる。

画像記録層との密着性を確保するためには、プラスチック支持体は塗布の前に公知の方法で帯電処理が施される。

【0124】

〔製版および印刷〕

本発明の平版印刷用原板は熱により画像形成される。具体的には、熱記録ヘッド等による直接画像様記録、赤外線レーザによる走査露光、キセノン放電灯などの高照度フラッシュ露光や赤外線ランプ露光などが用いられるが、波長700～1200nmの赤外線を放射する半導体レーザ、YAGレーザ等の固体高出力赤外線レーザによる露光が好適である。

本発明の平版印刷用原板は、レーザー出力が0.1～300Wのレーザーで照射をすることができる。また、パルスレーザーを用いる場合には、ピーク出力が1000W、好ましくは2000Wのレーザーを照射するのが好ましい。露光時間は、好ましくは0.001～1ms/sec/画素、より好ましくは0.002～1ms/sec/画素である。この場合の露光量は、印刷用画像で変調する前の版面露光強度が0.01～10J/cm²の範囲であることが好ましく、0.1～1J/cm²の範囲であることがより好ましい。

支持体が透明である場合は、支持体の裏側から支持体を通して露光することもできる。

【0125】

画像露光された本発明の平版印刷用原板は、それ以上の処理なしに印刷機に装着し、インキと湿し水を用いて通常の手順で印刷することができる。

また、これらの平版印刷用原板は、印刷機シリンダー上に取りつけた後に、印刷機に搭載されたレーザーにより露光し、そのままインキと湿し水を用いて通常

の手順で印刷することもできる。

* さらに、場合によっては、露光後、機上現像することもできる。

【0126】

【実施例】

以下実施例に基づき、本発明を具体的に説明するが、本発明が実施例により限定されて解釈されることはない。

【0127】

実施例1（疎水性ポリマー微粒子の作製例）

油相成分として、ポリメチルメタクリレート（重量平均分子量15,000）30.0g、MEK45.0g、界面活性剤パイオニンA41C（竹本油脂（株）製）0.5gの溶液を調製し、水相成分として、スノーテックスC（日産化学工業（株）製、コロイダルシリカ20%水溶液）35.0g、水260.9gの溶液を調製し、両者を混合した後、ホモジナイザーにて12,000r.p.m、10分間激しく攪拌混合して、水相中に油滴を分散した乳化分散物を得た。次に、ステンレス製ポットに乳化分散物を投入し、40°C 3時間攪拌して溶剤成分を除去することによって、粒径0.48μmの疎水性ポリマー微粒子を得た。

【0128】

実施例2～3および比較例1～3（疎水性ポリマー微粒子の作製例）

実施例1で用いた疎水性ポリマー及び酸化物又は水酸化物微粒子を表1に記載した材料に置き換えた以外は実施例1と同様にしてポリマー微粒子を作製した。結果を表1に示した。

【0129】

【表1】

表1：実施例1～3および比較例1～3

実施例	疎水性ポリマー	酸化物又は水酸化物微粒子	界面活性剤	粒子径 μm
実施例1	PMMA	スノーテックスC	パイオニンA41C	0.48
実施例2	P I - 1	スノーテックスC	パイオニンA41C	0.24
実施例3	P I - 1	スノーテックスS	パイオニンA41C	0.19
比較例1	PMMA	なし	パイオニンA41C	粒子形成せず
比較例2	PMMA	なし	パイオニンA41C	粒子形成せず
比較例3	PMMA	スノーテックスC	なし	粒子形成せず

【0130】

以上の結果から、本発明のポリマー微粒子作製においては、周期表の2族～15族の元素の酸化物または水酸化物粒子、および界面活性剤は必須の構成要素であることが明らかである。

【0131】

実施例4～27および比較例4

(水相にさらに水溶性樹脂を加えた場合のポリマー微粒子の作製例)

表2に記載した疎水性ポリマー、酸化物または水酸化物粒子、水溶性樹脂、界面活性剤を材料として用い、実施例1と同様の操作でポリマー微粒子を作製した。水溶性樹脂の添加量は4.2gであった。結果を表2に示した。

【0132】

【表2】

表2：実施例4～27および比較例

実施例	疎水性 ポリマー	酸化物又は水 酸化物微粒子	水溶性樹脂	界面活性剤	粒子径 (μm)
実施例4	PMMA	スノーテックスC	PVA105	バイオニンA41C	0.22
実施例5	PI-1	スノーテックスC	PVA105	バイオニンA41C	0.25
実施例6	PI-1	スノーテックスC	ポリアクリルアミド	バイオニンA41C	0.32
実施例7	PI-1	スノーテックスC	ポリアクリルアセトアミド	バイオニンA41C	0.52
実施例8	PI-1	スノーテックスC	ポリN-ビニルピロリドン	バイオニンA41C	0.18
実施例9	PI-1	スノーテックスC	ポリ2-メチル-2-オキサツリシン	バイオニンA41C	0.31
実施例10	PI-1	スノーテックスC	ポリN,N-ジメチルアクリル アミド	バイオニンA41C	0.65
実施例11	PI-1	スノーテックスC	ポリイチレングリコール	バイオニンA41C	0.82
実施例12	PI-1	スノーテックスC	ポリアクリル酸	バイオニンA41C	0.47
実施例13	PI-1	スノーテックスC	ポリビニルメチルエーテル	バイオニンA41C	1.02
実施例14	PI-1	スノーテックスC	ポリイチレイン	バイオニンA41C	0.77
実施例15	PI-1	スノーテックス20	PVA105	バイオニンA41C	0.19
実施例16	PI-1	アルミナゾル100	PVA105	バイオニンA41C	0.27
実施例17	PI-1	リチウムシリケート75	PVA105	バイオニンA41C	0.30
実施例18	PI-1	チタニアゾル	PVA105	バイオニンA41C	0.17
実施例19	PI-1	含水酸化チタン	PVA105	バイオニンA41C	0.33
実施例20	PI-1	酸化ズーム	PVA105	バイオニンA41C	0.51
実施例21	PMMA	スノーテックスC	PVA105	イマールNC	0.20
実施例22	PMMA	スノーテックスC	PVA105	イマールケン920	0.21
実施例23	PMMA	スノーテックスC	PVA105	リボシルLA	0.24
実施例24	PI-2	スノーテックスC	PVA105	バイオニンA41C	0.25
実施例25	PI-3	スノーテックスC	PVA105	バイオニンA41C	0.28
実施例26	PI-4	スノーテックスC	PVA105	バイオニンA41C	0.26
実施例27	PI-5	スノーテックスC	PVA105	バイオニンA41C	0.21
比較例4	PMMA	なし	PVA105	バイオニンA41C	粒子形 成せず

【0133】

表中の略号および商品名は、下記の通りである。

PMMA：ポリメチルメタクリレート（重量平均分子量15,000）

スノーテックスC：日産化学工業（株）製、コロイダルシリカ20%水溶液

スノーテックス20：日産化学工業（株）製コロイダルシリカ20%水溶液

アルミナゾル100：日産化学工業（株）製

リチウムシリケート75：日産化学工業（株）製

チタニアゾル：石原産業（株）製STS-01

含水酸化チタン：チタン工業（株）製PC-101

酸化スズ：多木化学（株）製セラメースS-8

PVA105：（株）クラレ製ポリビニルアルコール、ケン化度98.8%

PVA205：（株）クラレ製ポリビニルアルコール、ケン化度88.0%

バイオニンA41C：竹本油脂（株）製アニオン界面活性剤

エマールNC：花王（株）製アニオン界面活性剤

エマルゲン920：花王（株）製ノニオン界面活性剤

リポミンLA：ライオン油脂（株）製両性界面活性剤

【0134】

実施例28（光熱変換剤を内包するポリマー微粒子）

実施例6のポリマー微粒子作製時に、油相成分に光熱変換剤（本明細書記載のIR-24）5.0g添加した以外は実施例6と同じ方法で操作し、光熱変換剤を内包するポリマー微粒子を作製した。粒子径は0.38μmであった。

【0135】

実施例29（平版印刷用原板の作製と評価）

99.5質量%アルミニウムに、銅を0.01質量%、チタンを0.03質量%、鉄を0.3質量%、珪素を0.1質量%含有するJIS A105のアルミニウム材の厚み0.24mm圧延板を、400メッシュのバミストン（共立窯業製）の20質量%水性懸濁液と、回転ナイロンブラシ（6,10-ナイロン）とを用いてその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。

次に、10質量%水酸化ナトリウム水溶液に70℃で60秒間浸漬してエッティングした後、流水で水洗した。更に、20質量%硝酸水溶液で中和し、水洗浄した。得られたアルミニウム板を1.0質量%硝酸水溶液（硝酸アルミニウム0.5質量%含有）中で、陽極時電圧12.7ボルト、陽極時電気量に対する陰極時電気量の比が0.9、陽極時電気量160クローン/dm²の条件の矩形波交番波形の電流を用いて電解粗面化処理を行った。得られた基板の表面粗さは、0.6μm（Ra表示）であった。

この処理に続いて、40℃の1質量%水酸化ナトリウム水溶液中に30秒間浸漬して、エッティングした後、水洗した。次に、55℃、30質量%の硫酸水溶液中に1分間浸漬した。

さらに、35℃の硫酸20質量%水溶液（アルミニウム0.8質量%含有）中で直流電流を用いて、陽極酸化皮膜質量が $2.5\text{ g}/\text{dm}^2$ となるように陽極酸化処理を行った。これを水洗、乾燥して支持体を作製した。

【0136】

次に、このようにして得たアルミニウム支持体上に、下記組成の画像記録層塗布液をバーコーターにて、乾燥膜質量が $3.0\text{ g}/\text{m}^2$ となるように塗布を行い、次いでオーブンにて100℃3分間乾燥して平版印刷用原板を作製した。

【0137】

（画像記録層塗布液組成）

コロイダルシリカ分散物20%水溶液	150 g
ゾルゲル調製液	66 g
実施例1の疎水性ポリマー微粒子（10質量%水分散物）	400 g
光熱変換剤（本明細書記載のIR-10）	10 g
水	374 g

【0138】

ここに使用したゾルゲル調製液は、下記の組成の溶液を調製し、室温で2時間熟成したものである。

【0139】

（ゾルゲル調製液）

テトラメトキシシラン	150 g
エタノール	300 g
0.1モル/リットル硝酸	45 g

【0140】

このように作製した印刷用原板表面の水滴接触角を測定したところ、拡張濡れを示して非常に親水性の高い表面であった。

【0141】

上記平版印刷用原板を水冷式40W赤外線半導体レーザーを搭載したクレオ社製トレンドセッター3244VFSにて外面ドラム回転数100 rpm、版面エネルギー $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 、解像度2400 dpiの条件で露光し、露光部表

面に画像領域を形成した。この印刷版の照射領域表面の水滴接触角は96°で、疎水性の高い表面に変化したことを見た。その後現像処理することなく、印刷機に装着した。

【0142】

印刷機にハイデルベルグ社製印刷機SOR-Mを用い、湿し水にEU-3（富士写真フィルム（株）製）の1容量%水溶液を用い、インキはGEOS（N）墨を用いた。

はじめに、湿し水で10回転ロールアップ（ならし運転）を行い、次いでインキを供給して印刷を開始し、20,000枚まで印刷汚れがなく、高品質な印刷物が得られた。

【0143】

実施例30～55（平版印刷用原板の作製と評価）

実施例29の画像記録層に用いた実施例1の疎水性ポリマー微粒子の代わりに、実施例2～27で作製したポリマー微粒子を用いた以外は、実施例29と同様に版材を作製し、レーザー露光による像様照射及び印刷を行い、評価した。その結果、いずれの実施例も、印刷原板表面の親水性は非常に高く、また、照射領域表面の疎水化の度合いは十分大きく、刷り出しの着肉性に優れ、20,000枚まで印刷汚れがなく、高品質な印刷物が得られた。

【0144】

実施例56（平版印刷用原板の作製と評価）

実施例29の陽極酸化アルミニウム支持体と画像記録層の間に、下記組成の断熱層塗布液を塗布して乾燥塗布量1.0g/m²の断熱層を設けた以外は、実施例29と同様に版材を作製した。

【0145】

（断熱層の塗布液組成）

ブチラール樹脂BM-S（積水化学（株）製）10%MEK溶液	59g
カーボンブラック分散物（固形分21%）	13.5g
MEK（メチルエチルケトン）	62.7g

【0146】

次いで、レーザー露光による像様照射及び印刷を行った。結果は、実施例29と比較して、少ない露光エネルギー(版面エネルギー 150mJ/cm^2)で画像形成が可能であり、実施例29と同様に20,000枚まで印刷汚れがなく、高品質な印刷物が得られた。

【0147】

実施例57(平版印刷用原板の作製と評価)

実施例29の画像記録層で使用した光熱変換剤IR-10をCarey-Lea法で作製した銀コロイド(平均粒子径10nm)に置き換えた以外は、実施例29と同様に版材を作製した。

得られた印刷原板表面の水滴接触角を測定したところ、拡張濡れを示して非常に親水性の高い表面であった。

次いで、レーザー露光による像様照射及び印刷を行った。結果は、実施例1と同様に画像形成が可能であり、20,000枚まで印刷汚れがなく、高品質な印刷物が得られた。

【0148】

実施例58(平版印刷用原板の作製と評価)

実施例29記載の印刷版用原板の画像記録層上に、下記組成の水可溶性保護層の塗布液を、バーコーターにて 0.5g/m^2 の乾燥膜厚みになるように塗布し、オーブン中で 100°C 1分間乾燥した。

(水可溶性保護層の塗布液組成)

ポリアクリル酸(平均分子量20,000)10%水溶液	350g
----------------------------	------

光熱変換剤IR-10(1質量%水溶液)	2.5g
---------------------	------

【0149】

次いで、レーザー露光による像様照射及び印刷を行った。結果は、実施例29と比較して少ない露光エネルギー(版面エネルギー 150mJ/cm^2)で画像形成が可能であり、実施例25と同様に20,000枚まで印刷汚れがなく、高品質な印刷物が得られた。

【0150】

実施例59(平版印刷用原板の作製と評価)

実施例29のアルミニウム支持体を、表面にコロナ処理を施した $180\text{ }\mu\text{m}$ 厚ポリエチレンテレフタレートフィルムに置き換えた以外は、実施例29と同様に版材を作製し、レーザー露光による像様照射及び印刷を行い、評価した。その結果、印刷原板表面の親水性は非常に高く、また、照射領域表面の疎水化の度合いは十分大きく、刷り出しの着肉性に優れ、20,000枚まで印刷汚れがなく、高品質な印刷物が得られた。

【0151】

実施例60（平版印刷用原板の作製と評価）

下記組成の画像記録層塗布液を調製し、実施例29で作製したアルミニウム支持体上にバーコーターにて、乾燥膜質量が 1.0 g/m^2 になるように塗布を行い、次いでオーブンにて 60°C 2分間乾燥した。

【0152】

(画像記録層塗布液組成)

ポリアクリル酸（平均分子量20,000）10%溶液	100g
実施例28で作製したポリマー微粒子（10質量%水分散物）	800g
水	100g

【0153】

このようにして得られた機上現像可能な平版印刷版を、水冷式40W赤外線半導体レーザを搭載したクレオ社製トレンドセッター3244VFSにて、出力9W、外面ドラム回転数105rpm、版面エネルギー 200 mJ/cm^2 、解像度2400dpiの条件で露光した後、処理することなく、ハイデルベルグ社製印刷機SOR-Mのシリンダーに取付け、湿し水を供給した後、インキを供給し、さらに紙を供給して印刷を行った。全ての印刷版について問題なく機上現像ができ、20,000枚まで印刷汚れがなく、高品質な印刷物が得られた。

【0154】

【発明の効果】

本発明によれば、露光後、処理を行うことなく直接印刷機に装着して印刷することが可能な平版印刷用原板を製造するのに適した高親水性表面を有するポリマー微粒子の製造方法、およびこの方法で製造したポリマー微粒子を用いた汚れ難

さの改良された平版印刷用原板を提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 露光後、処理を行うことなく直接印刷機に装着して印刷することが可能な平版印刷用原板を製造するのに適した、高親水性表面を有するポリマー微粒子の製造方法、およびこの方法で製造したポリマー微粒子を用いた、汚れ難さの改良された平版印刷用原板を提供する。

【解決手段】 膜水性ポリマーを水と非混和性の溶剤に溶解した溶液を、周期表の2族～15族の元素から選ばれた少なくとも一つの元素の酸化物または水酸化物微粒子を含む水相に、界面活性剤を用いて分散させた後、該油滴から溶剤を除去して、水に分散したポリマー微粒子を得る。更に方法で得たポリマー微粒子を含有する親水性画像記録層を有する平版印刷用原板とする。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名 富士写真フィルム株式会社